

Aq. electrolyte for anodising light metal to white halide-resistant oxide - e.g. for optical precision appts., contg. potassium phosphate, soda and ammonia

Patent number: DE4037392

Publication date: 1992-05-27

Inventor: SCHMIDT JUERGEN (DE); FURCHE THOMAS (DE);
CRAMER EVA-MARIA (DE); HAUPT KERSTIN (DE);
BAYER ULLRICH (DE); CORIAND FRANK (DE)

Applicant: JENOPTIK JENA GMBH (DE)

Classification:


- international: **C25D11/02; C25D11/02;** (IPC1-7): B32B15/04;
B32B18/00; C03B37/012; C03C4/00; C25D11/02;
C25D11/06; C25D11/34; C25D11/36

- european: C25D11/02

Application number: DE19904037392 19901122

Priority number(s): DE19904037392 19901122; DE19904037393 19901122

Also published as:

 DE4037393 (A1)

Report a data error here

Abstract of DE4037392

Electrolyte for the prodn. of white oxide ceramic surface coatings on light metals or alloys by plasma chemical anodic oxidn. consists of an aq. soln. of KH_2PO_4 , Na_2CO_3 , ethylene diamine (I) and NH_3 . The electrolyte is prepd. by mixing 0.4-0.7 mole./l KH_2PO_4 , 0.5-0.6 mol/l NaCO_3 , 0.3-0.5 mole./l (I) and 0.3-0.5 mole/l 25% NH_3 soln. Anodic oxidn. is carried out at a current density of 0.01-0.1 A/cm², pulse frequency of 200-1000 Hz and potential of 250-320 V. **USE/ADVANTAGE** - The electrolyte is claimed for use in the prodn. of halide-resistant oxide coatings on light metal components of optical precision appts. or in plant for the prodn. of optical glasses or preforms for optical fibres by the CVD process. The coated material can repalce short-lived materials, which entail high maintenance costs, e.g. PTFE, which undergoes cold flow. The electrolyte is free from fluoride, avoiding disposal problems

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 40 37 392 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 40 37 392.4
㉔ Anmeldetag: 22. 11. 90
㉕ Offenlegungstag: 27. 5. 92

㉑ Int. Cl.⁵:
C 25 D 11/02
C 25 D 11/06
C 25 D 11/34
C 25 D 11/36
C 03 B 37/012
B 32 B 18/00
B 32 B 15/04
C 03 C 4/00

DE 40 37 392 A 1

㉑ Anmelder:
Jenoptik Jena GmbH, O-6900 Jena, DE

㉒ Erfinder:
Schmidt, Jürgen, O-6908 Jena, DE; Furche, Thomas,
O-6900 Jena, DE; Cramer, Eva-Maria, O-6902 Jena,
DE; Haupt, Kerstin; Bayer, Ullrich, O-6908 Jena, DE;
Coriand, Frank, O-6902 Jena, DE

㉓ Elektrolyt zur Erzeugung weißer oxidkeramischer Oberflächenschichten

㉔ Die Erfindung betrifft einen fluoridfreien und damit umweltfreundlichen Elektrolyten, bestehend aus einer wässrigen Lösung von Kaliumdihydrogenphosphat, Natriumcarbonat, Ethylendiamin und einer Ammoniaklösung, der die Herstellung weißer, halogenidresistenter, oxidkeramischer Oberflächenschichten auf Leichtmetallen oder deren Legierungen mittels plasmachemischer anodischer Oxidation ermöglicht. Es wird somit eine Beschichtungsvariante besonders für kompliziert geformte Konstruktionsteile oder -gruppen gegeben und die Möglichkeit eröffnet, derart ausgerüstete Werkstoffe als Material für Baugruppen in aggressiven halogenidhaltigen Medien wirksam werden zu lassen. Damit können beispielsweise solche wartungsaufwendige und mit geringer Lebensdauer behaftete Materialien, wie PTFE durch seine Kaltfließneigung, als Material für Baugruppen in CVD-Anlagen zur Herstellung von Preformen für Lichtwellenleiter ersetzt werden.

DE 40 37 392 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Elektrolyten und ein Verfahren zur Erzeugung weißer oxidkeramischer halogenidresistenter Oberflächenschichten auf Leichtmetallen oder deren Legierungen mittels plasmachemischer anodischer Oxidation.

Es ist bekannt, haftfeste, dichte und dicke Dispersionschichten auf Metallen, speziell auf Eisen und Eisenwerkstoffen, mittels anodischer Oxidation unter Funkenentladung oder konventioneller thermischer Behandlung durch Abscheidung aus dispersen Systemen zu erzeugen (DD-PS 1 51 330). Der Nachteil dieser Lösung besteht darin,

- daß ein ständiges Rühren der Suspension erfolgen muß, um das Absetzen der dispersen Bestandteile zu vermeiden,
- daß nach dem Abscheiden der Schichten bei 900° nachgeglüht werden muß und damit das Verfahren für Leichtmetalle ungeeignet ist,
- daß keine Angaben zur Haftfestigkeit in der Patentschrift aufgezeigt sind.

Die Patentschriften DD 1 42 359; DD 1 42 360; DD 1 51 331; DD 2 05 197; DD 2 09 661 und DD 2 18 637 stellen Lösungen für Verfahren zur Herstellung von Oxidschichten auf Aluminiumwerkstoffen, bzw. Verbunde auf Aluminiumwerkstoffen mittels ANOF-Verfahren dar. Nachteilig an diesen Lösungen, wie auch an der oben aufgeführten ist,

- daß entweder keine Aussagen über die verwendeten Elektrolyten getroffen werden — DD 1 51 331,
- oder daß alle verwendeten Elektrolyte fluoridhaltig sind und damit Probleme bei der Entsorgung aufwerfen,
- daß keine konkreten Aussagen über die Haftfestigkeit der erzeugten Schicht getroffen werden — PS-DD 1 42 360, DD 2 18 637,
- daß durch das Auftreten einer "körnigen" Oberfläche nur eine verminderte Haftfestigkeit zu erwarten ist — PS-DD 1 42 360,
- daß keine Angaben zur Korrosionsbeständigkeit der hergestellten Schicht zu entnehmen sind — PS-DD 2 09 661; DD 2 18 637 und
- daß aufwendige Nachbehandlungen erhöhte Anforderungen an die Produktionstechnologie stellen — PS-DD 2 05 197.

Allen aufgezeigten Lösungen ist zu eigen, daß derart beschichtete Werkstoffe beispielsweise als Baugruppen in aggressiven, halogenidhaltigen Medien ungeeignet sind.

Seit kurzen sind zyanid- und fluoridfreie und damit verbunden gesundheits- und umweltfreundliche Elektrolyte zur Erzeugung feinmattierter, jedoch tief-schwarzer Konversionsschichten auf Leichtmetallen oder deren Legierungen bekannt, die mittels ANOF-Verfahren realisiert werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Elektrolyten zu entwickeln, der die Herstellung optisch weißer halogenidresistenter Oberflächenschichten auf Leichtmetallen oder deren Legierungen mittels plasmachemischer anodischer Oxidation ermöglicht. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Elektrolyt aus einer wäßrigen Lösung von Kaliumdihydrogenphosphat, Natriumcarbonat, Ethylendiamin und einer Ammoniak-Lösung besteht. Dazu werden

0,4—0,7 mol/l Kaliumdihydrogenphosphat; 0,5—0,6 mol/l Natriumcarbonat; 0,3—0,5 mol/l Ethylendiamin und 0,3—0,5 mol/l 25prozentige Ammoniak-Lösung vermischt. Ein wesentliches Ergebnis der Anwendung des erfindungsgemäßen Elektrolyten besteht darin, daß mit ihm weiße, halogenidresistente oxidkeramische Oberflächenschichten hergestellt werden können,

indem das Leichtmetall oder dessen Legierungen mittels plasmachemischer anodischer Oxidation in einem wäßrigen Elektrolyten bei einer Stromdichte von 0,01—0,1 A · cm⁻² eines Impulsstromes der Frequenz von 200—1000 Hz und einer Spannung von 250—320 V beschichtet wird. Diese Oberflächenschichten sind besonders als Funktionsflächen auf Baugruppen aus Leichtmetall oder dessen Legierungen im optischen Präzisionsgerätebau oder in der Anlagentechnik zur Herstellung optischer Gläser, bzw. von Preformen für Lichtwellenleiter mittels CVD-Verfahren geeignet.

Die Vorteile der Lösung ergeben sich im wesentlichen dadurch, daß ein Elektrolyt entwickelt wurde,

- der die Herstellung optisch weißer, halogenidresistenter Oberflächenschichten auf Leichtmetallen oder deren Legierungen mittels plasmachemischer anodischer Oxidation ermöglicht,
- welcher fluoridfrei ist und damit keine Probleme der Entsorgung in sich birgt,
- bei dessen Anwendung in der plasmachemischen anodischen Oxidation Oberflächenschichten auf Leichtmetallen oder deren Legierungen erzielt werden, die derart ausgerüstete Werkstoffe als Material für Baugruppen in aggressiven halogenidhaltigen Medien wirksam werden lassen. Dabei kann beispielsweise ein wartungsaufwendiges und mit geringer Lebensdauer behaftetes Material — wie PTFE aufgrund seiner Kaltfließneigung — als Material für Baugruppen in CVD-Anlagen zur Herstellung von Preformen für Lichtwellenleiter ersetzt werden.

Die Erfindung soll anhand der folgenden, bevorzugten nicht einschränkenden Beispiele erläutert werden.

Beispiel 1

Ein entfettetes und alkalisch gebeiztes Blech aus AlMg1SiMn wird in einem Elektrolysebad, bestehend aus einer wäßrigen Lösung aus 0,6 mol/l = 80 g/l KH₂PO₄; 0,5 mol/l = 140 g/l Na₂CO₃ · 10 H₂O; 0,4 mol/l = 25 ml/l Ethylendiamin und 0,4 mol/l = 25 ml/l 25prozentige NH₃-Lösung als Anode geschaltet und mit Hilfe der plasmachemischen Oxidation bei einer Stromdichte von 0,05 A · cm⁻², einer Frequenz von 500 Hz und einer Spannung von 300 V beschichtet. Man erhält eine weiße, halogenidresistente, oxidkeramische Oberflächenschicht von ca. 17 µm Schichtdicke. Die Remission beträgt bei 540 nm 72 Prozent. Die mittlere Rauigkeit Rz beträgt 2,5 µm; die Ausgangsrauigkeit des unbeschichteten Blechs beträgt Rz = 0,6 µm.

Mit dem erfindungsgemäßen Elektrolyten ist eine Beschichtungsvariante gegeben, die es ermöglicht, durch ihren hohen Umgriff kompliziert geformte Bauteile zu beschichten und diese Leichtmetallbauteile z. B. als diffuse Reflektoren vorzugsweise dort im optischen Präzisionsgerätebau einzusetzen, wo eine Lackierung der Oberfläche durch die Gefahr der Kontamination nicht

anwendbar ist.

Beispiel 2

Ein entfettetes und alkalisch gebeiztes Blech aus AlMg3 wird im gleichen Elektrolysebad, wie unter Beispiel 1 angegeben, plasmachemisch anodisch oxidiert. Bei gleicher Stromdichte und Frequenz beträgt die Endspannung 260 V. Die erhaltene weiße, halogenidresistente, oxikeramische Oberflächenschicht besitzt eine Schichtdicke von ca. 10 µm. Die Remission beträgt 1,8 µm, die Ausgangsrauigkeit des unbeschichteten Blechs beträgt $R_z = 0,6 \mu\text{m}$.

Die Schichtdicke und die Rauigkeit der Schicht kann in jedem Fall über die Endspannung eingestellt werden. Für den Beschichtungsprozeß wird gepulster Gleichstrom verwendet. Die mit dem erfindungsgemäßen Elektrolyten erzeugten Oberflächenschichten zeichnen sich durch eine gute Resistenz gegenüber trockenen Halogenidverbindungen aus, wie sie beim CVD-Prozeß, z. B. zur Herstellung von Preformen für Lichtwellenleiter verwendet werden. Nach einer dreimonatigen Lagerung in einer Sauerstoffatmosphäre (OH-Gehalt 0,5 ppm), die im Mittel 6,4 Volumenprozent SiCl_4 ; 1,1 Volumenprozent GeCl_4 und 0,08 Volumenprozent POCl_3 enthielt, waren keine Korrosionserscheinungen und Oberflächendefekte erkennbar. Auch nach 24stündigem Tauchen im reinsten, flüssigen SiCl_4 konnte ebenfalls kein Flächenabtrag nachgewiesen werden.

Patentansprüche

1. Elektrolyt zur Erzeugung weißer oxidkeramischer Oberflächenschichten auf Leichtmetallen oder deren Legierungen mittels plasmachemischer anodischer Oxidation, **dadurch gekennzeichnet**,
 — daß der Elektrolyt aus einer wäßrigen Lösung von Kaliumdihydrogenphosphat, Natriumcarbonat, Ethylendiamin und einer Ammoniak-Lösung besteht.
2. Verfahren zur Herstellung eines Elektrolyten gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß 0,4–0,7 mol/l Kaliumdihydrogenphosphat; 0,5–0,6 mol/l Natriumcarbonat; 0,3–0,5 mol/l Ethylendiamin und 0,3–0,5 mol/l 25prozentiger Ammoniak-Lösung vermischt werden.
3. Verwendung des Elektrolyten gemäß Anspruch 1, der zur Erzeugung von weißen, halogenidresistenten oxidkeramischen Oberflächenschichten auf Leichtmetallen oder deren Legierungen als Baugruppen im optischen Präzisionsgerätebau oder in der Anlagentechnik zur Herstellung optischer Gläser, bzw. von Preformen für Lichtwellenleiter mittels CVD-Verfahren geeignet ist.
4. Verfahren zur Erzeugung weißer oxidkeramischer Oberflächenschichten, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Leichtmetall oder dessen Legierungen mittels plasmachemischer anodischer Oxidation
 — in einem wäßrigen Elektrolyten, bestehend aus 0,4–0,7 mol/l Kaliumdihydrogenphosphat; 0,5–0,6 mol/l Natriumcarbonat; 0,3–0,5 mol/l Ethylendiamin und 0,3–0,5 ml/l 25prozentiger Ammoniak-Lösung
 — bei einer Stromdichte von 0,01–0,1 $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ eines Impulsstromes der Frequenz von 200–1000 Hz
 — und einer Spannung von 250–320 V beschichtet wird.

— Leerseite —